

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095101 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 9/00 (74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 1 号 トモエマリオンビル 7 階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006337
- (22) 国際出願日: 2005 年3 月31 日 (31.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-104503 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP
特願2004-271618 2004 年9 月17 日 (17.09.2004) JP
特願2004-271624 2004 年9 月17 日 (17.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井ロー行 (INOUCHI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木輝幸 (SASAKI, Teruyuki) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 神谷和孝 (KAMITANI, Kazutaka) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ARTICLE WITH ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE COATING FORMED AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機無機複合膜が形成された物品およびその製造方法

(57) Abstract: An article with organic/inorganic composite coating formed, wherein the organic/inorganic composite coating is composed mainly of silica and will not be detached from the base material after Taber's abrasion resistance test prescribed in Japanese Industrial Standards (JIS) R 3212. This composite coating can be formed by a sol gel process from a coating liquid containing a hydrophilic organic polymer. In this liquid, for example, the amount of silicon alkoxide in terms of SiO₂ concentration exceeds 3 mass%. When a phosphorus supply source is contained, the mass molarity of proton is in the range of 0.0001 to 0.2 mol/kg, and the molar amount of water is at least 4 times the total molar amount of silicon atoms contained in the silicon alkoxide. According to this sol gel process, there can be obtained a coating excelling in mechanical strength without the need to heat the base material to temperature higher than 400°C and even when the coating thickness is as large as over 250 nm.

(57) 要約: 本発明は、シリカを主成分とし、日本工業規格 (JIS) R 3212 に規定されたテーバー摩耗試験の後に、有機無機複合膜が基材から剥離しない、有機無機複合膜が形成された物品を提供する。この複合膜は、親水性有機ポリマーを含むコーティング液から、ゾルゲル法により形成される。この液では、例えばシリコンアルコキシドの量が SiO₂ 濃度により表示して 3 質量% を超え、リン供給源を含む場合にはプロトンの質量モル濃度が 0.0001 ~ 0.2 mol/kg の範囲にあり、水のモル数がシリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の 4 倍以上である。このゾルゲル法によれば、400°C を超える温度に基材を加熱しなくても、また膜厚が 250 nm を超える程度に厚くしても、機械的強度に優れた膜が得られる。

WO 2005/095101 A1

明 細 書

有機無機複合膜が形成された物品およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、有機無機複合膜が形成された物品およびその製造方法に関し、特にゾルゲル法により形成され、かつ有機物を含みながらも、機械的強度に優れた膜が形成された物品およびその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] ガラス材料は一般に硬質であり、基材を被覆する膜の形態でも利用される。しかし、ガラス質の膜を得ようとする、熔融法では高温処理が必要になるため、基材および膜を構成する材料が制限される。
- [0003] ゾルゲル法は、金属の有機または無機化合物の溶液を出発原料とし、溶液中の化合物の加水分解反応および重縮合反応によって、溶液を金属の酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらにゲル化させて固化し、このゲルを必要に応じて加熱して酸化物固体を得る方法である。
- [0004] ゾルゲル法は、低温でのガラス質の膜の製造を可能とする。ゾルゲル法によりシリカ系膜を形成する方法は、例えば、特開昭55-034258号公報、特開昭63-241076号公報、特開平8-27422号公報、特開昭63-268772号公報、特開2002-088304号公報、特開平5-85714号公報、特開平6-52796号公報、特開昭63-168470号公報、特開平11-269657号公報、に開示されている。
- [0005] 一般に、ゾルゲル法により形成したシリカ系膜は、熔融法により得たガラス質の膜と比較すると、機械的強度に劣る。
- [0006] 特開平11-269657号公報には、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくとも1つがシリカ換算で0.010～3重量%、酸0.0010～1.0規定、および水0～10重量%を含有するアルコール溶液をコーティング液として基材に塗布してシリカ系膜を形成する方法、が開示されている。
- [0007] この方法により得られたシリカ系膜は、乾布摩耗試験に耐える程度の強度を有し、十分であるとは言えないまでも、ゾルゲル法により得られた膜としては、良好な機械的

強度を有する。しかし、特開平11-269657号公報が開示する方法により成膜できるシリカ系膜は、実用に耐える外観を確保しようとする、その膜厚が最大でも250nmに制限される。ゾルゲル法により形成されるシリカ系膜の厚みは、通常、100～200nm程度である。

- [0008] 特開昭63-168470号公報が開示するように、コロイド状シリカを添加したコーティング液からは、一度の塗布により、1 μ mを超える厚膜を形成できる。しかし、このコーティング液から得られる膜は、鉛筆硬度が8H程度にとどまり、十分に高い機械的強度を有しない。
- [0009] コーティング液を二度塗りすると、得られる膜の厚みは増す。しかし、こうして得られたシリカ系膜は、機械的強度、特に膜の耐摩耗性、について高い特性を有しない。これは、主として、コーティング液の二度塗りが膜のクラックを誘発するためである。
- [0010] 以上のような事情から、ゾルゲル法により、膜厚が250nmを超える程度に厚く、かつ機械的強度に優れたシリカ系膜を得ることは困難であった。
- [0011] ゾルゲル法により、無機物と有機物とを複合させた有機無機複合膜を形成する技術が提案されている。ゾルゲル法は、低温での成膜を特徴とするため、有機物を含むシリカ系膜の成膜を可能とする。ゾルゲル法による有機無機複合膜は、例えば、特許第2574049号公報、特許第2680434号公報、特開2002-338304号公報に開示されている。
- [0012] ゾルゲル法によるシリカ系膜の機械的強度を向上させるには、シリカ系膜を450℃以上で熱処理することが望ましい。しかし、有機無機複合膜をこの程度の高温で熱処理すると、膜中の有機物が分解してしまう。有機物が分解しない範囲で熱処理しなければならないという制約は、ゾルゲル法以外の液相成膜法においても、形成する膜の機械的強度の向上を制限している。このため、有機物を含む場合には、機械的強度に優れたシリカ系膜を形成することが困難であると考えられてきた。
- [0013] また、従来は、厚く、かつ機械的強度に優れたシリカ系膜の成膜は、有機物を含む場合にはさらに困難であると考えられてきた。

発明の開示

- [0014] 本発明は、有機物を含みながらも、機械的強度に優れたシリカ系膜を提供する。

- [0015] 本発明は、基材と、前記基材の表面に形成された有機物および無機酸化物を含む有機無機複合膜とを含む、有機無機複合膜が形成された物品であって、前記有機無機複合膜が前記無機酸化物としてシリカを含み、前記有機無機複合膜が前記シリカを主成分とし、前記有機無機複合膜の表面に対して実施する日本工業規格(JIS) R 3212に規定されたテーパー摩耗試験の後に、前記有機無機複合膜が前記基材から剥離しない、有機無機複合膜が形成された物品、を提供する。
- [0016] 本明細書において、主成分とは、含有率が最も高い成分をいう。JIS R 3212によるテーパー摩耗試験は、市販のテーパー摩耗試験機を用いて実施できる。この試験は、上記JISに規定されているとおり、500g重の荷重を印加しながら行う、回転数1000回の摩耗試験である。
- [0017] 本発明は、その別の側面から、基材と、前記基材の表面に形成された有機物および無機酸化物を含む有機無機複合膜とを含み、前記有機無機複合膜が前記無機酸化物としてシリカを含み、前記有機無機複合膜が前記シリカを主成分とする、有機無機複合膜が形成された物品の製造方法であって、前記基材の表面に前記有機無機複合膜の形成溶液を塗布する工程と、前記基材に塗布された形成溶液から当該形成溶液に含まれる液体成分の少なくとも一部を除去する工程と、を含む製造方法を提供する。
- [0018] 本発明の製造方法において、前記形成溶液は、シリコンアルコキシド、強酸、水およびアルコールを含む。前記形成溶液は、前記強酸の少なくとも一部として、または前記強酸とは別の成分として、前記有機物の少なくとも一部となる親水性有機ポリマーをさらに含む。前記シリコンアルコキシドの濃度は、前記シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子を SiO_2 に換算したときの SiO_2 濃度により表示して3質量%を超える。さらに、
- a) 前記形成溶液がリン供給源を含む場合には、前記強酸の濃度が、前記強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度により表示して0.0001~0.2mol/kgの範囲にあり、
 - b) 前記形成溶液がリン供給源を含まない場合には、前記強酸の濃度が、前記強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度により表示し

て0.001～0.2mol/kgの範囲にあり、かつ前記シリコンアルコキシドの濃度が前記 SiO_2 の濃度により表示して13質量%未満である。

[0019] 本発明の製造方法では、前記水のモル数は、前記シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の4倍以上である。本発明の製造方法では、前記基材を40℃以下の温度に保持しながら、前記基材に塗布された形成溶液に含まれる液体成分の少なくとも一部が除去される。

[0020] 本発明によれば、ゾルゲル法により、膜厚が250nmを超える程度に厚くても、膜の機械的強度に優れた有機無機複合膜を形成できる。有機物を含むにも拘わらず、本発明による有機無機複合膜は、熔融法により得たガラス板に匹敵する程度に優れた耐摩耗性を有する。

[0021] 本発明の製造方法によれば、形成溶液(コーティング液)の一度の塗布により、例えば膜厚が250nmを超える程度に厚く、しかも機械的強度に優れた膜を形成できる。

発明を実施するための最良の形態

[0022] まず、本発明によって、膜の機械的強度が改善される理由を説明する。

[0023] シリコンアルコキシドを出発原料とするゾルゲル法の場合、膜の形成溶液(コーティング液)に含まれるシリコンアルコキシドは、コーティング液中において、水と触媒との存在の下、加水分解反応および重縮合(脱水縮合)反応を経てシロキサン結合を介したオリゴマーとなり、これに伴ってコーティング液はゾル状態となる。

[0024] ゾル状態となったコーティング液は基材に塗布され、塗布されたコーティング液からはアルコールなどの有機溶媒、水が揮発する。この乾燥工程において、オリゴマーは濃縮され、分子量が大きくなり、やがて流動性を失う。こうして、基材上に半固形状のゲルからなる膜が形成される。ゲル化の直後は、シロキサン結合のネットワークの隙間に、有機溶媒や水が満たされている。ゲルから溶媒や水が揮発すると、シロキサンポリマーが収縮し、膜が硬化する。

[0025] 従来のゾルゲル法により得たゲルでは、有機溶媒や水が除去された後に残された隙間は、400℃程度までの熱処理を行った後にも、完全に埋まることなく細孔として残存していた。細孔が残ると、膜の機械的強度は十分に高くはない。このため、従来は、十分に硬い膜を得るためには、400℃を上回る高温、例えば450℃以上、

好ましくは500℃以上、での熱処理が必要になると考えられてきた。

- [0026] ゼルゲル法によるシリカ系膜の熱処理における、反応と温度との関係についてさらに詳しく述べる。約100～150℃の熱処理では、コーティング液に含まれている溶媒や水が蒸発する。約250～400℃の熱処理では、原料に有機材料が含まれていると、その有機材料が分解し、蒸発する。400℃を超える温度で熱処理すると、通常、膜には有機材料が残らない。約500℃以上の熱処理では、ゲル骨格の収縮が起こり、膜が緻密になる。
- [0027] ゲル化した後に残存するネットワークの隙間の大きさは、液中でのシリコンアルコキシドの重合の形態に依存する。
- [0028] 重合の形態は、溶液のpHによって相違する。酸性の液中では、シリコンアルコキシドのオリゴマーは直鎖状に成長しやすい。このような液を基材に塗布すると、直鎖状のオリゴマーが折り重なって網目状組織を形成し、得られる膜は比較的隙間の小さい緻密な膜となる。しかし、直鎖状のポリマーが折り重なった状態で固化されるため、マイクロ構造は強固ではなく、隙間から溶媒や水が揮発する際にクラックが入りやすい。
- [0029] 一方、アルカリ性の液中では、球状のオリゴマーが成長しやすい。このような液を基材に塗布すると、球状のオリゴマーが互いにつながった構造を形成し、比較的大きな隙間を有する膜となる。この隙間は、球状のオリゴマーが結合し成長して形成されるため、隙間から溶媒や水が揮発する際にクラックは入りにくい。
- [0030] 本発明は、比較的緻密な膜ができる酸性領域で、強酸の濃度、水分量などを適切に調整すると、ある条件下では、厚膜としても緻密でクラックのない膜を形成できるという知見に基づき、さらにこの知見を発展させて完成された。
- [0031] シラノールの等電点は2である。これは、コーティング液のpHが2であると、液中においてシラノールが最も安定に存在できる、ということを示している。つまり、加水分解されたシリコンアルコキシドが溶液中に多量に存在する場合においても、溶液のpHが2程度であれば、脱水縮合反応によりオリゴマーが形成される確率が非常に低くなる。この結果、加水分解されたシリコンアルコキシドが、モノマーまたは低重合の状態で、コーティング液中に存在できることとなる。
- [0032] pHが2程度の領域では、シリコンアルコキシドは、1分子当たり1個のアルコキシル

基が加水分解され、シラノールとなった状態で安定化される。例えば、テトラアルコキシシランには4つのアルコキシル基があるが、そのうちの1つのアルコキシル基が加水分解され、シラノールとなった状態で安定化されるのである。

[0033] ゼルゲル溶液に、強酸のプロトンが完全に解離したとしたときのプロトンの質量モル濃度(以下、単に「プロトン濃度」と称することがある)で、0.001~0.1mol/kg程度となるように強酸を添加すると、溶液のpHは3~1程度となる。この範囲にpHを調整すると、コーティング液中において、シリコンアルコキシドがモノマーまたは低重合のシラノールとして安定して存在できる。pH2前後というのは、比較的強い酸性状態であり、このようなpHを得るためには、強酸を用いる必要がある。

[0034] 本発明のコーティング液は、水とアルコールの混合溶媒を含み、必要に応じて他の溶媒を添加することが可能であるが、そのような混合溶媒の場合にも、強酸を用い、かつ強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度を0.001~0.2mol/kgとなるようにすることで、pH2前後の液とすることができる。

[0035] プロトンの質量モル濃度の計算に当たっては、使用する酸の水中での酸解離指数が、4以上のプロトンを考慮する必要はない。例えば、弱酸である酢酸の水中での酸解離指数は4.8であるから、コーティング液に酢酸を含ませた場合にも、酢酸のプロトンは前記プロトン濃度には含めない。

[0036] また例えば、リン酸の解離段は3段であり、一分子につき3つのプロトンを解離する可能性がある。しかし、1段目の解離指数は2.15と、強酸とみなせるが、2段目の解離指数は7.2であり、3段目の解離指数はさらに大きい値となる。したがって、強酸からの解離を前提とする前記プロトン濃度は、リン酸1分子からは、1個のプロトンしか解離しないものとして計算すればよい。1個のプロトンが解離した後のリン酸は強酸ではなく、2段目以降のプロトンの解離を考慮する必要はない。本件明細書において、強酸とは、具体的には、水中での酸解離指数が4未満のプロトンを有する酸をいう。

[0037] なお、上述のように、プロトン濃度を強酸のプロトンが完全に解離したとしたときの濃度として規定する理由は、アルコールのような有機溶媒と水との混合液中では、強酸の解離度を正確に求めることが困難であるためである。

[0038] コーティング液のpHを1~3程度に保ち、これを基材表面に塗布して乾燥させると、

加水分解が不完全で、また低重合状態にあるシリコンアルコキシドが密に充填されるため、細孔が小さく、かなり緻密な膜が得られる。

[0039] この膜は緻密ではあるが、200～300℃で加熱しても、加水分解が不十分であることに起因して、ある硬度以上にはならない。そこで、シリコンアルコキシドの加水分解をコーティング液の塗布前のみならず塗布後においても容易に進行するように、水を、シリコンアルコキシドに対して過剰に添加する。加水分解が進行しやすい状態とすると、高温に加熱しなくても膜が硬くなる。具体的には、シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数に対し、加水分解に必要なとされる最大のモル数、即ち4倍以上のモル数の水を添加しておく。

[0040] 乾燥工程では、溶媒の揮発と並行して水も蒸発する。これを考慮すると、水のモル数は、上記シリコン原子の総モル数に対し、4倍を超える程度、例えば5倍～20倍、とすることがより好ましい。

[0041] なお、シリコンアルコキシドでは、1つのシリコン原子について最大4つのアルコキシル基が結合しうる。アルコキシル基の数が少ないアルコキシドでは、加水分解に必要な水のモル数は少なくなる。また、4つのアルコキシル基がシリコン原子に結合したテトラアルコキシシランであっても、その重合体(例えば、コルコート製「エチルシリケート40」などとして市販されている)では、加水分解に必要な水の総モル数は、シリコン原子の4倍よりも少ない(重合体のSiのモル数を n とすると($n \geq 2$)、化学量論的に加水分解に必要な水のモル数は、 $(2n + 2)$ モルとなる)。重合度の高いアルコキシシラン原料を使うほど、加水分解に必要な水のモル数は少なくなる。したがって、現実には、シリコンアルコキシドの加水分解に必要な水のモル数は、シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の4倍を下回ることもあるが、過剰な水の添加がむしろ好ましいことを考慮し、本発明では、シリコン原子の総モル数の4倍以上のモル数の水を添加することとした。

[0042] 化学量論的に加水分解に必要なモル数を超える水を添加すると、乾燥工程におけるシリコンアルコキシドの加水分解反応が促進される。溶媒の揮発および水の蒸発に伴って、塗布された液におけるpHが上記の範囲から変動することも、加水分解が促進される要因の一つとなる。こうして、緻密な膜を形成し、かつ加水分解および重縮

合反応を十分に進行させると、硬質の膜が形成される。その結果、従来よりも低温の熱処理により、機械的強度に優れた膜を得ることができる。

[0043] この方法を用いると、厚くても機械的強度に優れたシリカ系膜を得ることができる。厚い膜を得るためには、シリコンアルコキシドの濃度が比較的高くなるように、例えばシリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子を、 SiO_2 に換算したときの SiO_2 濃度により表示して3質量%を超えるように、コーティング液を調製するとよい。

[0044] さらに、本発明では、溶媒および水の蒸発による膜の収縮を最小限に抑えるため、親水性有機ポリマーを添加することとした。親水性有機ポリマーは、塗布したコーティング液に含まれる液体成分の蒸発に伴って、生じることのあるクラックの発生を抑制する。親水性有機ポリマーは、液中に生成したシリカ粒子の間に介在し、液体成分の蒸発に伴う膜収縮の影響を緩和する。親水性有機ポリマーを添加すると、膜が硬化収縮時の構造変化に柔軟に追従できるようになり、膜中の応力が緩和されと考えられる。従来、有機物は、熱処理温度を制限する要因に過ぎなかったが、本発明では、膜の収縮を抑制して膜の機械的強度を保持する役割を果たす。

[0045] 本発明の方法では、従来よりも低温で膜を加熱すれば足りるため、加熱後も親水性有機ポリマーは膜に残存する。親水性有機ポリマーを添加すると、さらに厚膜化しても、機械的強度に優れた膜を得ることが可能となる。

[0046] 親水性有機ポリマーは、予めコーティング液に添加しておくといよい。このコーティング液から形成した有機無機複合膜では、有機物と無機物とが分子レベルで複合化していると考えられる。

[0047] 種々の実験結果を参照すると、親水性有機ポリマーは、ゾルゲル反応によって形成されるシリカ粒子の成長を抑制し、膜の多孔質化を抑制しているようでもある。

[0048] 好ましい親水性有機ポリマーとしては、ポリオキシアルキレン基を含むポリマーが挙げられる。ポリオキシアルキレン基を含む親水性有機ポリマーとしては、ポリエチレングリコール、ポリエーテル型の界面活性剤が挙げられる。

[0049] さらに検討を進めたところ、コーティング液にリン供給源、例えばリン酸、リン酸塩、リン酸エステルが含まれると、膜の機械的強度が容易に改善することが見出された。リン供給源を添加すると、コーティング液におけるプロトン濃度が上述した範囲より広く

でも、機械的強度に優れた膜が得られる。実験により確認されたところによると、リン供給源が存在するコーティング液では、プロトン濃度は、0.0001～0.2mol/kgであればよい。

[0050] また、リン供給源を添加すると、さらに厚膜化しても、膜の機械的強度は良好な状態を保ちうる。リン供給源がない場合、コーティング液におけるシリコンアルコキシドの濃度は、 SiO_2 濃度により表示して13質量%以上となると、膜が厚くなりすぎて膜の機械的強度が低下する。しかし、リン供給源が存在する場合には、コーティング液におけるシリコンアルコキシドの濃度を上記程度に制限する必要はなく、30質量%以下であればよい。勿論、リン供給源が存在する場合にも、シリコンアルコキシドの濃度を3質量%以上13質量%未満に制限してもよい。リン供給源がない場合の好ましいシリコンアルコキシドの濃度は3質量%以上9質量%以下である。

[0051] リンの膜中における作用の詳細は、現段階では明らかではないが、これまでの実験結果を参照すると、リンは、膜と基材との間の接着力の向上に寄与していると考えられる。

[0052] 以上のようなゾルゲル法の改善により、本発明によれば、有機物を含むにも拘わらず、JIS R 3212に規定されたテーバー摩耗試験を適用しても、基材から剥離しない有機無機複合膜が形成された物品、が提供される。

[0053] 有機無機複合膜の膜厚は、250nmを超え5 μm 以下であり、好ましくは300nmを超え5 μm 以下であり、さらに好ましくは500nm以上5 μm 以下であり、特に好ましくは1 μm 以上5 μm 以下である。有機無機複合膜の膜厚は4 μm 以下であってもよい。

[0054] 本発明によれば、テーバー摩耗試験の後に測定した、当該テーバー摩耗試験を適用した部分のヘイズ率を4%以下、さらには3%以下、とすることもできる。これは、熔融法により得たガラス質膜に相当する機械的強度である。

[0055] 本発明による有機無機複合膜では、有機物の含有量が、有機無機複合膜の総質量に対して0.1～60%、特に2～60%、であることが好ましい。本発明による有機無機複合膜は、有機物として、親水性有機ポリマーを含むことが好ましい。親水性有機ポリマーはポリオキシアルキレン基(ポリアルキレンオキシド構造)を含むことが好まし

い。本発明による有機無機複合膜はリンを含んでいてもよい。

[0056] 本発明による有機無機複合膜は、微粒子を含んでいてもよい。微粒子の添加により、膜に機能を付加できる。微粒子としては、特に限定されず、例えば有機物微粒子、導電性酸化物微粒子などを挙げることができる。有機物微粒子としては、ラテックスなどを例示できる。

[0057] 本発明によれば、微粒子を1質量%以上含みながらも、上記テーパー摩耗試験の後に測定した、当該テーパー摩耗試験を適用した部分のヘイズ率が4%以下、好ましくは3%以下、である有機無機複合膜を形成することも可能である。

[0058] 本発明の方法では、シリコンアルコキシド、強酸、水およびアルコールを含み、さらに親水性有機ポリマーを含むコーティング液を用いる。親水性有機ポリマーは、通常、強酸とは別の成分として添加されるが、強酸として機能するポリマー、例えばリン酸エステル基を含むポリマー、を強酸の少なくとも一部として添加してもよい。

[0059] シリコンアルコキシドは、テトラアルコキシシランおよびその重合体の少なくとも一方が好適である。シリコンアルコキシドおよびその重合体は、加水分解されたアルコキシル基を含んでいてもよい。

[0060] シリコンアルコキシドの濃度は、当該シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子を SiO_2 に換算したときの SiO_2 濃度により表示して3質量%以上13質量未満、好ましくは3質量%以上9質量%以下、とするが、コーティング液がリン供給源を含む場合には、3質量%以上30質量%以下であってもよい。コーティング液におけるシリコンアルコキシドの濃度が高すぎると、基材から剥離するようなクラックが発生することがある。

[0061] リン供給源の少なくとも一部は、上記強酸の少なくとも一部として含まれるリン酸であってもよい。リン供給源の少なくとも一部は、親水性有機ポリマーに含まれるリン酸エステル基であってもよい。

[0062] 親水性有機ポリマーの濃度は、

c) シリコンアルコキシドの濃度が上記 SiO_2 濃度により表示して9質量%以下の場合には、この SiO_2 に対して30質量%以下とするとよく、

d) シリコンアルコキシドの濃度が上記 SiO_2 濃度により表示して9質量%を超える場

合には、上記 SiO_2 濃度をAとして、 $(5A-15)$ 質量%以下とするといふ。

- [0063] 親水性有機ポリマーの濃度が低すぎると、硬化時の収縮による膜応力を緩和することができずクラックが発生することがある。親水性有機ポリマーの濃度は、上記 SiO_2 に対して0.1質量%以上、特に5質量%以上、とすることが好ましい。
- [0064] 本発明の方法における乾燥工程では、基材上に塗布された形成溶液の液体成分、例えば水およびアルコール、の少なくとも一部、好ましくは実質的に全部、が除去される。
- [0065] 本発明によれば、形成溶液を塗布する工程と、塗布された当該形成溶液に含まれる液体成分の少なくとも一部を除去する工程と、をそれぞれ1回ずつ実施することにより、膜厚が例えば250nmを超え $5\mu\text{m}$ 以下である程度に厚い有機無機複合膜を形成することができる。
- [0066] 本発明の製造方法に用いる強酸としては、塩酸、硝酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸を例示できる。強酸のうち、揮発性の酸は、加熱時に揮発して硬化後の膜中に残存することがないので、好ましく用いることができる。硬化後の膜中に酸が残ると、無機成分の結合の妨げとなって、膜硬度が低下するおそれがあることが知られている。
- [0067] 本発明による有機無機複合膜は、比較的低温の熱処理で熔融ガラスに匹敵する膜硬度を有している。この有機無機複合膜を、自動車用あるいは建築用の窓ガラスに適用しても、十分実用に耐える。
- [0068] 本発明により成膜できる有機無機複合膜をマトリクスとして、機能性材料を導入することができる。約 400°C 以上の熱処理工程を経ると、その機能が損なわれてしまう機能性材料もその機能を損なわず、有機無機複合膜中に導入することができる。
- [0069] 機能性材料として用いる有機物の多くは、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ の温度で分解が始まるものが多い。無機物であっても、例えば、酸化物であるITO（インジウム錫酸化物）微粒子は、 250°C 以上の加熱で熱遮蔽能が低下する。
- [0070] 本発明では、必要に応じ、液体成分の除去に際して基材を加熱するといふ。この場合は、機能性材料の耐熱性に応じ、適宜、基材の加熱温度を調整すべきである。本発明では、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ の加熱であっても、有機無機複合膜を十分に硬化させるこ

とが可能である。

[0071] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

[0072] (実施例A1)

実施例A1では、コーティング液(形成溶液)にポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤を添加した。ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤は、リン供給源でもある。

[0073] エチルアルコール(片山化学製)23.7gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)45.14g、純水27.16g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.1g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)3.9gを添加、攪拌し、形成溶液を得た。

[0074] この溶液中のシリコンアルコキシド(テトラエトキシシラン)の含有量(シリカ換算)、プロトン濃度、水の含有量、有機ポリマー(親水性有機ポリマー)の含有量などは、表1に示す通りである。なお、水の含有量には、エチルアルコール中に含まれる水分(0.35質量%)を加えて計算している。プロトン濃度は、塩酸に含まれるプロトンがすべて解離したとして算出した。水の含有量およびプロトン濃度の計算方法は、以下のすべての実施例、比較例において同一である。

[0075] なお、「ソルスパース41000」は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルをリン酸でエステル化した分散剤である。

[0076] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約30分程度乾燥した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し40分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、2900nm厚のクラックのない透明度の高い膜であった。

[0077] 膜の硬さの評価は、JIS R 3212に準拠した摩耗試験によって行った。すなわち、市販のテーバー摩耗試験機(TABER INDUSTRIES社製 5150 ABRASER)を用い、500gの荷重で1000回摩耗を行い、摩耗試験前後のヘイズ率の測定を行った。膜厚、クラックの有無、テーバー試験前後のヘイズ率、およびテーバー試験後の膜剥離の有無を表2に示す。なお、ブランクとして、熔融ガラス板におけるテーバー試験前後のヘイズ率も表2に示す。なお、ヘイズ率は、スガ試験機社製HGM-2

DPを用いて測定した。

[0078] テーバー試験後のヘイズ率は2.1%と低く、熔融ガラス板に匹敵する硬度を有していることが分かった。このシリカ膜付きガラス板は、自動車用あるいは建築用の窓ガラスとしても、十分に実用性を有している。なお、自動車用の窓ガラスでは、テーバー試験後のヘイズ率は4%以下が求められている。

[0079] (実施例A2)

実施例A2では、シリカ原料として、テトラエトキシシランとともにエチルシリケートを用いた。

[0080] エチルアルコール(片山化学製)30.02gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)22.57g、エチルシリケート40(コルコート製)16.25g、純水27.16g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.1g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパス41000)3.9gを添加、攪拌し、形成溶液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表1に示す通りである。

[0081] なお、ここで用いた「エチルシリケート40」は、以下の式(1)で表され、シリカ分(SiO_2)として40質量%相当分を含有する無色透明の液体である。さらには、鎖状構造の縮合体の他に、分岐状または環状構造の縮合体も含んでいる。「エチルシリケート40」に代表されるシリコンアルコキシドの重合体は、シリカの供給効率、粘度、比重、保存安定性などに優れており、使用時の取り扱いも容易であるため、シリコンアルコキシドの一部または全部として用いてもよい。

[0082]
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2)_n\text{OCH}_2\text{CH}_3 \quad (1)$$
 ここで、nの平均値は5である。

[0083] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、常温で約30分程度乾燥した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し40分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、2900nmのクラックのない透明度の高い膜であった。

[0084] 膜の硬さの評価は、実施例A1と同様に行った。表2に示すように、テーバー試験後のヘイズ率は2.4%と低く、熔融ガラス板に匹敵する硬度を有していた。

[0085] (実施例A3)

実施例A3では、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤に代えて、ポリエチレングリコールを用い、リンの原料としてリン酸を加えた。

[0086] エチルアルコール(片山化学製)23.69gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)45.14g、純水27.16g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.1g、リン酸(85質量%、関東化学製)0.11g、ポリエチレングリコール4000(関東化学製)3.81gを添加、攪拌し、形成溶液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表1に示す通りである。

[0087] なお、ここで用いた「ポリエチレングリコール4000」は、その重量平均分子量が4000のポリエチレングリコールである。

[0088] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、常温で約30分程度乾燥した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し40分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、3300nmのクラックのない透明度の高い膜であった。

[0089] 膜の硬さの評価は、実施例A1と同様に行った。表2に示すように、テーパー試験後のヘイズ率は2.6%と低く、熔融ガラス板に匹敵する硬度を有していた。

[0090] (実施例A4)

実施例A4では、有機無機複合膜中に、ITO微粒子を分散させた。

[0091] ITO微粒子分散液(三菱マテリアル製:ITOを40質量%含むエチルアルコール溶液)7.5gに、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(楠本化成製:ディスパロンDA-375)0.15g、テトラエトキシシラン(信越化学製)20.8g、エチルアルコール(片山化学製)55.45g、純水15.8g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.3gを順に添加して、形成溶液とした。この溶液中のプロトン濃度などは、表1に示す通りである。

[0092] なお、「ディスパロンDA-375」は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルをリン酸でエステル化した分散剤である。

[0093] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、常温で約30分程度乾燥した後、予め90℃に昇温したオーブンに投入し30分加熱し、さらに、予め200℃に昇温したオーブンに投入し1時間加熱し、その後冷却した。得られた膜は、10

00nmのクラックのない透明度の高い膜であった。

[0094] 膜の硬さの評価は、実施例A1と同様に行った。表2に示すように、テーバー試験後のヘイズ率は2.8%と低く、熔融ガラス板に匹敵する硬度を有していた。

[0095] この有機無機複合膜には、ITO微粒子が3質量%含まれている。

[0096] (実施例A5)

実施例A5においても、有機無機複合膜中に、ITO微粒子を分散させた。

[0097] ITO微粒子分散液(三菱マテリアル製:ITOを40質量%含むエチルアルコール溶液)2.25gに、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(アビシア製:ソルスパス41000)0.16g、ポリエチレングリコール400(片山化学製)0.36g、テトラエトキシシラン(信越化学製)6.25g、エチルアルコール(片山化学製)17.59g、純水3.7g、濃硝酸(60質量%、関東化学製)0.01gを順に添加して、形成溶液とした。この溶液中のプロトン濃度などは、表1に示す通りである。

[0098] なお、ここで用いた「ポリエチレングリコール400」は、その重量平均分子量が400のポリエチレングリコールである。

[0099] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、常温で約30分程度乾燥した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し14分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、1000nmのクラックのない透明度の高い膜であった。

[0100] 膜の硬さの評価は、実施例A1と同様に行った。表2に示すように、テーバー試験後のヘイズ率は2.4%と低く、熔融ガラス板に匹敵する硬度を有していた。

[0101] この有機無機複合膜には、ITO微粒子が3質量%含まれている。

[0102] 実施例A4およびA5で得られた膜は、ITO微粒子を含有していることから、太陽光に含まれる赤外線をカットし、通常のガラスを通して太陽光が肌に当たった場合に感じる暑さを低減する機能を有している。

[0103] 一般にITO微粒子は、250℃以上の温度に曝されると、酸化されて赤外線をカットする機能が低下する。実施例A4およびA5では、200℃以下の温度で加熱しているため、ITO微粒子による赤外線遮蔽機能が維持されたシリカ膜が得られた。

[0104] (比較例A6)

比較例A6は、実施例A1におけるポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤に代えて、ポリエチレングリコールを用いた。リン供給源は加えていない。

[0105] エチルアルコール(片山化学製)23.7gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)45.14g、純水27.16g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.1g、ポリエチレングリコール400(関東化学製)3.9gを添加、攪拌し、形成溶液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表1に示す通りである。

[0106] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、常温で約30分程度乾燥した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し40分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、2800nmのクラックのない透明度の高い膜であった。

[0107] 膜の硬さの評価は、実施例A1と同様に行った。その結果、表2に示すように、テーパー試験後、膜が一部剥離した。

[0108] 形成溶液にリン供給源を添加しないと、2μmを超える厚膜では、テーパー摩耗試験に耐えうる程度にまで膜の機械的強度を改善することができなかった。

[0109] (比較例A7)

比較例A7は、実施例A1におけるポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤に代えて、リン酸を用いた。親水性有機ポリマーは加えていない。

[0110] エチルアルコール(片山化学製)27.49gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)45.14g、純水27.16g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.1g、リン酸(85質量%、関東化学製)0.11gを添加、攪拌し、形成溶液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表1に示す通りである。

[0111] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(100×100mm)上に、湿度30%、室温下でこの形成溶液をフローコート法にて塗布した。そのまま、常温で約30分程度乾燥した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し40分加熱し、その後冷却した。その結果、剥離を伴ったクラックが発生し、膜として成立しなかった。

[0112] (実施例B1)

実施例B1では、プロトン濃度を高め、形成溶液に、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

- [0113] エチルアルコール(片山化学製) 17. 5gに、テトラエトキシシラン(信越化学製) 6. 25g、純水5. 68g、濃塩酸(35質量%、関東化学製) 0. 3g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000) 0. 23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製) 0. 04gを添加、攪拌し、コーティング液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表3に示す通りである。
- [0114] なお、ここで用いた「ポリエチレングリコール200」は、その重量平均分子量が200のポリエチレングリコールである。
- [0115] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。
- [0116] 得られた膜は、800nm厚であったが、面内の半分くらいの領域において剥離を伴うクラックが発生していた。次いで、剥離箇所以外の箇所の耐摩耗性試験を実施した。形成した膜の特性を表4に示す。
- [0117] テーバー試験後のヘイズ率は0. 7%と低く、試験前後のヘイズ率の差異が非常に小さい結果となり、硬度が高い膜であることが確認された。
- [0118] (実施例B2)
- 実施例B2は、実施例B1よりもプロトン濃度をやや低くし、形成溶液に、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。
- [0119] エチルアルコール(片山化学製) 17. 55gに、テトラエトキシシラン(信越化学製) 6. 25g、純水5. 78g、濃塩酸(35質量%、関東化学製) 0. 15g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000) 0. 23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製) 0. 04gを添加、攪拌し、コーティング液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表3に示す通りである。
- [0120] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。

[0121] 得られた膜は、800nm厚であったが、膜の一部には剥離を伴うクラックが発生した。クラックは、傾けた状態で液を塗布した基板の下側より50mmまでの範囲において発生した。基板の下側では膜がやや厚くなったためにクラックが発生しやすくなったと考えられる。剥離を伴うクラックが発生していない箇所について、テーバー摩耗試験を実施した。形成した膜の特性を表4に示す。

[0122] テーバー試験後のヘイズ率は2.4%と低く、試験前後のヘイズ率の差異が非常に小さい結果となり、硬度が高い膜であることが確認された。

[0123] (実施例B3)

実施例B3では、プロトン濃度を低下させ、形成溶液に、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0124] エチルアルコール(片山化学製)17.6gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)6.25g、純水 5.88g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.003g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパス41000)0.23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製)0.04gを添加、攪拌し、コーティング液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表3に示す通りである。

[0125] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でこのコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、700nm厚のヘイズのない透明なものであり、剥離を伴うクラックは確認されなかった。形成した膜の特性を表4に示す。

[0126] テーバー試験後、膜の剥離は見られず、テーバー試験後のヘイズ率は2.2%と低く、試験前後のヘイズ率の差異が非常に小さい結果となり、硬度が高い膜であることが確認された。

[0127] 実施例B1～B3の結果を参照すると、プロトン濃度が高すぎると膜にクラックが発生しやすくなるため、プロトン濃度は、0.09mol/kg以下、特に0.04mol/kg以下、が好ましい。

[0128] (実施例B4)

実施例B4では、プロトン濃度をさらに低下させ、形成溶液に、ポリエーテルリン酸エ

ステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0129] エチルアルコール(片山化学製)17.6gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)6.25g、純水 5.88g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.0003g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)0.23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製)0.04gを添加、攪拌し、コーティング液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表3に示す通りである。

[0130] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でこのコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。得られた膜は、800nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。形成した膜の特性を表4に示す。

[0131] テーバー試験後、膜の剥離は見られず、テーバー試験後のヘイズ率は2.3%と低く、試験前後のヘイズ率の差異が非常に小さい結果となり、硬度が高い膜であることが確認された。

[0132] (比較例B5)

比較例B5では、プロトン濃度を極度に高め、形成溶液に、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0133] エチルアルコール(片山化学製)17.29gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)6.25g、純水5.29g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.9g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)0.23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製)0.04gを添加、攪拌し、コーティング液を得た。この溶液中のプロトン濃度などは、表3に示す通りである。

[0134] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。

[0135] 得られた膜は、800nm厚であったがほぼ全面に剥離を伴うクラックが発生したため、膜の特性を測定できなかった。

[0136] (実施例C1)

実施例C1では、形成溶液に、ポリエチレングリコールを添加した。リン酸などのリン供給源は添加していない。

[0137] ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤を添加しない以外は、実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表5に示す濃度となるように調整した。

[0138] 得られた膜は、700nm厚の透明度の高い膜であったが、膜の一部には剥離を伴うクラックが発生した。剥離を伴うクラックが発生していない箇所について、テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られなかった。結果を表6に示す。

[0139] (実施例C2)

実施例C2では、実施例C1からプロトン濃度をやや低下させた。実施例C2においても、ポリエチレングリコールを添加したが、リン酸などのリン供給源は添加していない。

[0140] ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤を添加しない以外は、実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表5に示す濃度となるように調整した。

[0141] 得られた膜は、700nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られなかった。結果を表6に示す。

[0142] (実施例C3)

実施例C3では、実施例C2からプロトン濃度をさらに低下させた。実施例C3においても、ポリエチレングリコールを添加したが、リン酸などのリン供給源は添加していない。

[0143] ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤を添加しない以外は、実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表5に示す濃度となるように調整した。

[0144] 得られた膜は、700nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかつ

た。テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られなかった。結果を表6に示す。

[0145] 実施例C1～C3の結果を参照すると、リン供給源を添加しないコーティング液を用いる場合にも、膜のクラックを抑制するためには、プロトン濃度が0.09mol/kg以下が特に好ましいことがわかる。

[0146] (比較例C4)

比較例C4では、実施例C3からプロトン濃度をさらに低下させた。比較例C4においても、ポリエチレングリコールを添加したが、リン酸などのリン供給源は添加していない。

[0147] ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤を添加しない以外は、実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表5に示す濃度となるように調整した。

[0148] しかし、この比較例では、コーティング液が基板からはじかれ、膜を形成することができなかった。これは、酸の濃度が低く、液中でシリコンアルコキシドの加水分解が十分に進行しなかったためであると考えられる。

[0149] 実施例B4では、比較例C4と同じプロトン濃度でも、コーティング液を塗布することは可能であった。特にコーティング液にリン供給源が含まれない場合には、プロトン濃度を0.001mol/kg以上として、液中のシリコンアルコキシドの加水分解をある程度促進させることが好ましい。

[0150] (実施例D1)

実施例D1では、形成溶液に、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0151] 実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表7に示す濃度となるように調整した。ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)およびポリエチレングリコール200(関東化学製)の添加量は、実施例B1と同じとした。

[0152] 得られた膜は、700nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られ

なかった。結果を表8に示す。

[0153] (実施例D2)

実施例D2では、実施例D1から水の含有量を低下させた。実施例D2においても、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0154] 実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表7に示す濃度となるように調整した。ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)およびポリエチレングリコール200(関東化学製)の添加量は、実施例B1と同じとした。

[0155] 得られた膜は、600nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られなかった。結果を表8に示す。

[0156] (比較例D3)

比較例D3では、実施例D2から水の含有量を低下させた。比較例D3においても、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0157] 実施例B1と同様の原料を用い、実施例B1と同様にして、膜を形成した。原料は、表7に示す濃度となるように調整した。ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)およびポリエチレングリコール200(関東化学製)の添加量は、実施例B1と同じとした。

[0158] 得られた膜は、600nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。しかし、テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜が剥離した。結果を表8に示す。

[0159] 実施例D1～D3および比較例D4の結果を参照すると、水の含有量は、シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子のモル数の4倍以上のモル数とするべきことがわかる。

[0160] (実施例E1)

実施例E1では、プロトン濃度をやや高め、ITO微粒子を添加した。形成溶液には、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0161] エチルアルコール(片山化学製) 15. 24gに、テトラエトキシシラン(信越化学製) 6.

25g、純水5.69g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.3g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)0.23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製)0.04gを添加、攪拌し、さらにITO微粒子分散液(三菱マテリアル製;ITOを40質量%含むエチルアルコール溶液)2.25gを加えた。ITO微粒子分散液の添加により、コーティング液は白濁した。プロトン濃度、水の含有量などは、表9に示す通りである。

[0162] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。

[0163] 得られた膜は、1300nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られなかった。結果を表10に示す。

[0164] しかし、テーバー摩耗試験の前後において、ヘイズ率が高く、膜は透明性に欠けていた。

[0165] (実施例E2)

実施例E2では、実施例E1からプロトン濃度をやや低下させ、ITO微粒子を添加した。形成溶液には、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤およびポリエチレングリコールを添加した。

[0166] エチルアルコール(片山化学製)15.42gに、テトラエトキシシラン(信越化学製)6.25g、純水5.69g、濃塩酸(35質量%、関東化学製)0.15g、ポリエーテルリン酸エステル系界面活性剤(日本ルーブリゾール製:ソルスパース41000)0.23g、ポリエチレングリコール200(関東化学製)0.04gを添加、攪拌し、さらにITO微粒子分散液(三菱マテリアル製;ITOを40質量%含むエチルアルコール溶液)2.25gを加えた。ITO微粒子分散液の添加により、コーティング液は白濁した。プロトン濃度、水の含有量などは、表9に示す通りである。

[0167] 次いで、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板(305×305mm)上に、湿度30%、室温下でコーティング液をフローコート法にて塗布した。そのまま、室温で約5分程

度、風乾した後、予め200℃に昇温したオーブンに投入し12分加熱し、その後冷却した。

[0168] 得られた膜は、1300nm厚の透明度の高い膜で、剥離を伴うクラックは見られなかった。テーバー摩耗試験を実施したところ、テーバー摩耗試験後、膜の剥離は見られなかった。結果を表10に示す。

[0169] 実施例E1と同様、膜は白濁していたが、この膜は、テーバー摩耗試験前には、実施例E2から得た膜ほどには白濁はしていなかった。

[0170] 実施例E1～E2および実施例A4～A5の結果を参照すると、コーティング液に微粒子を添加する場合には、プロトン濃度は0.03mol/kg以下が好ましいことがわかる。

[0171] 以上に記載した実施例、比較例は、本発明を説明するための例示に過ぎず、本発明がこれらの例に制限されるわけではない。

[0172] 例えば、シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン、メチルシリケートなどを用いてもよい。

[0173] また、シリコンアルコキシドとして、有機修飾されたアルコキシドを用いてもよい。ただし、この場合は、有機修飾されているシリコンアルコキシドが、有機修飾されていないシリコンアルコキシドのシリコン原子のモル数の10%以下の量となるようにすることが好ましい。

[0174] 強酸としては、硫酸、p-スルホン酸、メタンスルホン酸などを用いてもよい。

[0175] アルコールとしては、メチルアルコール、1-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールなどを用いてもよい。

[0176] 必要に応じ、上記に例示していない界面活性剤、有機材料を添加してもよい。

[0177] 本発明による膜は、有機物を添加できるという特長を有する。これを利用して、親水性有機ポリマーに限定されることなく、各種の有機物を添加し、添加した有機物に由来する機能を膜に付与することができる。また、各種の機能性微粒子を添加してもよい。

[0178] さらに、本発明による膜には、シリカ以外の金属酸化物を添加してもよい。

[0179] 例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、コバル

ト、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、ガリウム、インジウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、亜鉛などの金属の塩化物、酸化物、硝酸塩などをコーティング液に添加してもよい。

[0180] ボロンに関しては、ホウ酸、あるいはホウ素のアルコキシドをアセチルアセトンなどのβ-ジケトンでキレート化して添加することが可能である。

[0181] チタン、ジルコニウムに関しては、オキシ塩化物、オキシ硝酸化物、あるいはアルコキシドをβ-ジケトンでキレート化して添加することが可能である。

[0182] アルミニウムに関しては、アルコキシドをβ-ジケトンでキレート化して添加することが可能である。

[0183] 親水性有機ポリマーも、上記の例示に限られない。ポリオキシアルキレン基、を含有する界面活性剤、あるいは末端が親水性のポリエーテルなどが広範に使用可能である。ポリエチレングリコールに代えてポリプロピレングリコールなどを用いてもよい。

[0184] リン供給源として、実施例A3のように、リン酸を用いてもよい。

[0185] ポリエーテル基を有するリン酸系界面活性剤は、コーティング液における微粒子の分散性を改善する作用も有する。

[0186] ただし、界面活性剤などの親水性有機ポリマーの添加量が多くなりすぎると膜の硬度が低下する。各種実験の結果、親水性有機ポリマーの適切な量は、上記c)、d)として記載した範囲であることが確認された。

[0187] [表1]

	シリコンアルコキシド (SiO ₂ 換算; 質量%)	プロトン 濃度 (mol/kg)	水 (対Si量; モル比)	有機ポリマー (対SiO ₂ 量 ;質量%)	リン	微粒子
実施例A1	13.0	0.01	7	30	あり	なし
実施例A2	13.0	0.01	7	30	あり	なし
実施例A3	13.0	0.01	7	29	あり	なし
実施例A4	6.0	0.029	9	2.5	あり	ITO
実施例A5	6.0	0.003	7	25	あり	ITO
比較例A6	13.0	0.01	7	30	なし	なし
比較例A7	13.0	0.01	7	0	あり	なし

[0188] [表2]

	膜厚 (nm)	クラックの有無	初期ヘイズ 率 (%)	テーパー試験後 ヘイズ率 (%)	テーパー試験後 膜剥離の有無
実施例 A 1	2900	なし	0.2	2.1	なし
実施例 A 2	2900	なし	0.1	2.4	なし
実施例 A 3	3300	なし	0.1	2.6	なし
実施例 A 4	1000	なし	0.0	2.8	なし
実施例 A 5	1000	なし	0.2	2.4	なし
比較例 A 6	2800	なし	0.2	2.3	あり
比較例 A 7	—	あり(全面)	—	—	—
ガラス板	—	—	0.0	1.5	—

[0189] [表3]

	シリコンナノペースト (SiO ₂ 換算; 質量%)	プロトン 濃度 (mol/kg)	水 (対 Si 量; モル比)	有機材料リマー (対 SiO ₂ 量 ;質量%)	リン	微粒子
実施例 B 1	6.0	0.096	11	15	あり	なし
実施例 B 2	6.0	0.048	11	15	あり	なし
実施例 B 3	6.0	0.001	11	15	あり	なし
実施例 B 4	6.0	0.0001	11	15	あり	なし
比較例 B 5	6.0	0.288	11	15	あり	なし

[0190] [表4]

	膜厚 (nm)	クラックの有無	初期ヘイズ 率 (%)	テーパー試験後 ヘイズ率 (%)	テーパー試験後 膜剥離の有無
実施例 B 1	800	あり	0.1	0.7	なし
実施例 B 2	800	あり	0.2	2.4	なし
実施例 B 3	700	なし	0.3	2.2	なし
実施例 B 4	800	なし	0.3	2.3	なし
比較例 B 5	800	あり(全面)	—	—	—

[0191] [表5]

	シリカ成分 (SiO ₂ 換算; 質量%)	プロトン 濃度 (mol/kg)	水 (対Si量; モル比)	有機ポリマー (対SiO ₂ 量; 質量%)	リン	微粒子
実施例C 1	6.0	0.096	11	22.5	なし	なし
実施例C 2	6.0	0.01	11	22.5	なし	なし
実施例C 3	6.0	0.001	11	22.5	なし	なし
比較例C 4	6.0	0.0001	11	22.5	なし	なし

[0192] [表6]

	膜厚(nm)	クラックの有無	テーパー試験後の膜剥離の有無
実施例C 1	700	あり	なし
実施例C 2	700	なし	なし
実施例C 3	700	なし	なし
比較例C 4	—	—	—

[0193] [表7]

	シリカ成分 (SiO ₂ 換算; 質量%)	プロトン 濃度 (mol/kg)	水 (対Si量; モル比)	有機ポリマー (対SiO ₂ 量; 質量%)	リン	微粒子
実施例D 1	6.0	0.012	7	15	あり	なし
実施例D 2	6.0	0.012	4	15	あり	なし
比較例D 3	6.0	0.012	2.5	15	あり	なし

[0194] [表8]

	膜厚(nm)	クラックの有無	テーパー試験後の膜剥離の有無
実施例 D 1	700	なし	なし
実施例 D 2	600	なし	なし
比較例 D 3	600	なし	あり

[0195] [表9]

	シリカ溶媒 (SiO ₂ 換算; 質量%)	プロトン 濃度(mol/ kg)	水 (対 S i 量; モル比)	有機* リー (対SiO ₂ 量 ;質量%)	リン	微粒子
実施例 E 1	6.0	0.098	11	15	あり	ITO
実施例 E 2	6.0	0.05	11	15	あり	ITO

[0196] [表10]

	膜厚 (nm)	クラックの 有無	初期ヘイズ 率 (%)	テーパー試験後 ヘイズ率 (%)	テーパー試験後 膜剥離の有無
実施例 E 1	1300	なし	6.5	6.2	なし
実施例 E 2	1300	なし	3.6	6.5	なし

請求の範囲

- [1] 基材と、前記基材の表面に形成された有機物および無機酸化物を含む有機無機複合膜とを含む、有機無機複合膜が形成された物品であって、
前記有機無機複合膜が前記無機酸化物としてシリカを含み、
前記有機無機複合膜が前記シリカを主成分とし、
前記有機無機複合膜の表面に対して実施するJIS R 3212に規定されたテーバー摩耗試験の後に、前記有機無機複合膜が前記基材から剥離しない、
有機無機複合膜が形成された物品。
- [2] 前記有機無機複合膜の膜厚が250nmを超え5 μ m以下である請求項1に記載の物品。
- [3] 前記有機無機複合膜の膜厚が300nmを超え5 μ m以下である請求項2に記載の物品。
- [4] 前記有機無機複合膜の膜厚が1 μ m以上5 μ m以下である請求項3に記載の物品。
。
- [5] 前記テーバー摩耗試験の後に測定した、当該テーバー摩耗試験を適用した部分のヘイズ率が4%以下である請求項1に記載の物品。
- [6] 前記有機無機複合膜における前記有機物の含有量が、前記有機無機複合膜の総質量に対して0.1～60%である請求項1に記載の物品。
- [7] 前記有機無機複合膜がリンを含む請求項1に記載の物品。
- [8] 前記有機無機複合膜が前記有機物として親水性有機ポリマーを含む請求項1に記載の物品。
- [9] 前記親水性有機ポリマーがポリオキシアルキレン基を含む請求項8に記載の物品。
- [10] 前記有機無機複合膜が微粒子を含む請求項1に記載の物品。
- [11] 前記微粒子を1質量%以上含み、かつ前記テーバー摩耗試験の後に測定した、当該テーバー摩耗試験を適用した部分のヘイズ率が4%以下である請求項10に記載の物品。
- [12] 基材と、前記基材の表面に形成された有機物および無機酸化物を含む有機無機複合膜とを含み、前記有機無機複合膜が前記無機酸化物としてシリカを含み、前記

有機無機複合膜が前記シリカを主成分とする、有機無機複合膜が形成された物品の製造方法であって、

前記基材の表面に前記有機無機複合膜の形成溶液を塗布する工程と、
前記基材に塗布された形成溶液から当該形成溶液に含まれる液体成分の少なくとも一部を除去する工程と、を含み、

前記形成溶液が、シリコンアルコキシド、強酸、水およびアルコールを含み、
前記形成溶液が、前記強酸の少なくとも一部として、または前記強酸とは別の成分として、前記有機物の少なくとも一部となる親水性有機ポリマーをさらに含み、

前記シリコンアルコキシドの濃度が、当該シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子を SiO_2 に換算したときの SiO_2 濃度により表示して3質量%を超え、

a) 前記形成溶液がリン供給源を含む場合には、前記強酸の濃度が、前記強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度により表示して0.0001~0.2mol/kgの範囲にあり、

b) 前記形成溶液がリン供給源を含まない場合には、前記強酸の濃度が、前記強酸からプロトンが完全に解離したと仮定したときのプロトンの質量モル濃度により表示して0.001~0.2mol/kgの範囲にあり、かつ前記シリコンアルコキシドの濃度が前記 SiO_2 濃度により表示して13質量%未満であり、

前記水のモル数が、前記シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の4倍以上であり、

前記基材を400℃以下の温度に保持しながら、前記基材に塗布された形成溶液に含まれる液体成分の少なくとも一部を除去する、

有機無機複合膜が形成された物品の製造方法。

[13] 前記親水性有機ポリマーの濃度が、

c) 前記シリコンアルコキシドの濃度が前記 SiO_2 濃度により表示して9質量%以下の場合には、前記 SiO_2 に対して30質量%以下であり、

d) 前記シリコンアルコキシドの濃度が前記 SiO_2 濃度により表示して9質量%を超える場合には、前記 SiO_2 濃度をAとして、(5A-15)質量%以下である、

請求項12に記載の物品の製造方法。

- [14] 前記シリコンアルコキシドが、テトラアルコキシシランおよびその重合体の少なくとも一方を含む請求項12に記載の物品の製造方法。
- [15] 前記シリコンアルコキシドの濃度が前記 SiO_2 濃度により表示して30質量%以下である請求項12に記載の物品の製造方法。
- [16] 前記リン供給源の少なくとも一部が、前記強酸の少なくとも一部として含まれるリン酸である請求項12に記載の物品の製造方法。
- [17] 前記リン供給源の少なくとも一部が、前記親水性有機ポリマーに含まれるリン酸エステル基である請求項12に記載の物品の製造方法。
- [18] 前記親水性有機ポリマーがポリオキシアルキレン基を含む請求項12に記載の物品の製造方法。
- [19] 前記水のモル数が、前記シリコンアルコキシドに含まれるシリコン原子の総モル数の5倍～20倍である請求項12に記載の物品の製造方法。
- [20] 前記形成溶液が微粒子をさらに含む請求項12に記載の物品の製造方法。
- [21] 前記形成溶液を塗布する工程と、塗布された当該形成溶液に含まれる液体成分の少なくとも一部を除去する工程と、をそれぞれ1回ずつ実施することにより、膜厚が250nmを超え5 μm 以下である前記有機無機複合膜を形成する請求項12に記載の物品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B32B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B, C09D1/00-10/00, 101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-348542 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0033] to [0038] & WO 2002/74447 A	1-6, 11 7-10, 12-21
Y	JP 50-127930 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 October, 1975 (08.10.75), Page 3 (Family: none)	7, 16, 17, 21
Y	JP 2003-277537 A (Gunze Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	8, 9, 12-15, 18, 19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 June, 2005 (02.06.05)

Date of mailing of the international search report

21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-295844 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Par. No. [0020] (Family: none)	10, 20
A	JP 4-338137 A (Toyota Motor Corp.), 25 November, 1992 (25.11.92), All references & US 5424130 A & EP 513727 A	1-21
A	WO 2002/53345 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 11 July, 2002 (11.07.02), All references & US 2003/27967 A & EP 1344620 A	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B9/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B、C09D1/00-10/00、101/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2002-348542 A (日本板硝子株式会社)、 2002.12.04 特許請求の範囲、0033-0038 & WO 2002/74447 A	1-6、11 7-10、 12-21
Y	J P 50-127930 A (松下電工株式会社)、 1975.10.08、第3頁 (ファミリーなし)	7、16、 17、21
Y	J P 2003-277537 A (グンゼ株式会社)、 2003.10.02、0013-0015 (ファミリーなし)	8、9、 12-15、 18、19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.06.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平井 裕彰

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9633

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-295844 A (積水化学株式会社)、 1996.11.12、0020 (フアミリーなし)	10、20
A	JP 4-338137 A (トヨタ自動車株式会社)、 1992.11.25、全文献 & US 5424130 A & EP 513727 A	1-21 1-21
A	WO 2002/53345 A (日本板硝子株式会社)、 2002.07.11、全文献 & US 2003/27967 A & EP 1344620 A	